

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-115745

(43)Date of publication of application : 07.05.1996

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 06-275999

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO  
LTD

(22)Date of filing : 13.10.1994

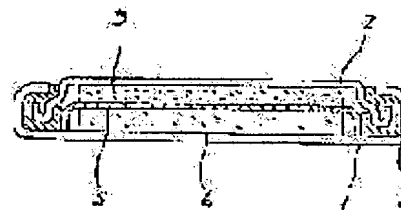
(72)Inventor : OKAMOTO TOMOHITO  
TERASAKI MASANAO

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the performance deterioration at discharge by adding a specified lithium-containing composite layer-like chalcogenite to a negative electrode carbon material.

CONSTITUTION: This battery is formed of a case 1 used also as a positive electrode terminal, a sealing plate 2 used also as a negative electrode terminal which has a negative electrode 3 in contact with the inner surface, a separator 5 impregnated with organic electrolyte, a positive electrode 6, and a gasket 4. The positive electrode 4 mainly consists of a lithium-contained metal oxide. The negative electrode 3 is formed by adding  $\text{Li}_x\text{SnTi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_x\text{BiTa}_2\text{S}_5$ , or  $\text{Li}_x\text{BiTaS}_3$  ( $x=1-10$ ) alone, or a mixture thereof to a carbon material. Thus, the negative electrode is kept in a low potential at over discharge, whereby the performance deterioration can be suppressed, and the elution of a current collector or the peeling of the carbon material can be prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3404929

[Date of registration] 07.03.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-115745

(43)公開日 平成8年(1996)5月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	Z			
4/02	D			
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-275999

(22)出願日 平成6年(1994)10月13日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72)発明者 岡本 朋仁

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(72)発明者 寺崎 正直

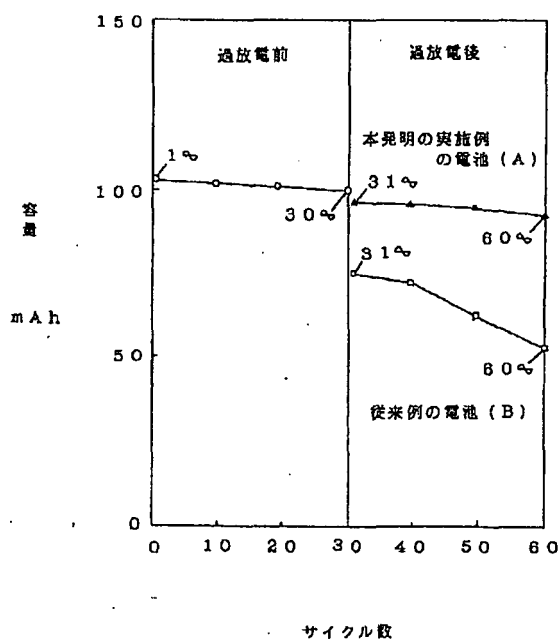
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 非水電解液電池

(57)【要約】

【目的】非水電解液二次電池の過放電時の電池性能劣化を抑制する。

【構成】リチウム含有複合金属酸化物を主体とする正極と、リチウム含有複合層状カルコゲナイドを添加した炭素質材料を主体とする負極と、非水電解液とを備える。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム含有複合金属酸化物を主体にする正極と、リチウム含有複合層状カルコゲナイドを添加した炭素材料を主体とする負極と、非水電解液とを備えた非水電解液電池。

【請求項2】リチウム含有複合層状カルコゲナイドは、 $\text{Li}_x\text{SnTi}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_x\text{BiTa}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_x\text{BiTaS}_3$  ( $x=1\sim10$ ) の単独、あるいはこれらの混合物である請求項1記載の非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、過放電時の性能劣化をもたらす集電体の溶出や、集電体からの負極材の表面剥離の起こりにくい負極を使用した、非水電解液電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】負極活物質としてリチウム、正極活物質として金属カルコゲン化合物や金属酸化物を用い、電解液として非プロトン性溶媒に種々の塩を溶解させたものを用いた非水電解液二次電池は高エネルギー密度な二次電池として注目され研究がさかに行われている。しかしながら従来の非水電解液二次電池では負極活物質として用いられているリチウムが充放電を繰り返すうちに、デンドライト状リチウムが析出することによる内部短絡や活物質と電解液が副反応を起こすなどの欠点を有し、二次電池にとって大きな問題になっていた。

【0003】このような欠点の少ない活物質として、層状化合物のインターカレーション反応を利用した黒鉛層間化合物を主とした炭素材料が、非水電解液二次電池の負極活物質に用いられるようになってきた。

【0004】また炭素を負極に用いるに伴い正極活物質には $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、さらにはこれらのCo、NiおよびMnの一部を他元素で置換した複合酸化物の利用が考えられている。 $\text{LiCoO}_2$ などのリチウム含有複合金属酸化物を正極に、リチウムイオンを吸蔵し得る炭素材料を負極にした非水電解液二次電池は4V程の高電圧を有し、高エネルギー密度の二次電池を得ることが可能となっている。

【0005】これらの電池は、放電状態で組み立てられ、充電することにより正極のリチウム含有複合金属酸化物よりリチウムイオンを抜き取り、負極の炭素材料に保持させることにより、電池が放電可能になる。

【0006】しかし、この種電池を過放電させた場合には、再び充電を行っても元の容量まで回復せず、その後の充放電の際のサイクル劣化が顕著に現れるという現象が観察された。電池を電源とする機器において、スイッチの切り忘れ等により、電池が放電状態におかれると、負極の炭素材料からリチウムイオンが全て抜け出し、さらに時間が経過して過放電状態に達すると、集電体の金

属が溶解する。正極の電位が4V前後と高い場合、負極に用いている集電体、例えば銅や鉄、ニッケルどほとんどの金属の溶出が始まる。基板が溶出すると、負極の炭素材が集電体から剥離し、接触が悪くなる。充電を行ってもリチウムをインターカレートしにくくなり容量の低下を引き起こした。

【0007】このような課題の解決策として、予め電解液中で充電し、リチウムイオンを負極炭素中に吸蔵させる試みがなされているが、工程上の負担が大きいことやリチウムイオンをインターカレートした炭素材料が非常に不安定であるなどの問題が残されている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記の課題を解決するために、リチウム含有複合金属酸化物を主体とする正極と、リチウム含有複合層状カルコゲナイドを添加した炭素質材料を主体とする負極と、非水電解液とを備えた非水電解液二次電池としたものである。

## 【0009】

【作用】本発明電池では、負極の炭素材料にリチウム含有複合層状カルコゲナイドを添加することにより、過放電時の負極を卑な電位に保つことができ、集電体の溶出や炭素材の剥離を防ぐことが可能となる。再充電によって容量が元の状態にまで回復でき、充放電によるサイクル劣化が見られなくなった。また負極炭素中に予めリチウムイオンを吸蔵するのでなく、炭素材中にリチウム含有複合層状カルコゲナイドを添加するものであるから、電極作製工程上の不都合がなく、大気中でも扱いやすいという特徴を有する。

## 【0010】

【実施例】以下に、好適な実施例を用いて本発明を説明する。

【0011】正極は、リチウムコバルト複合酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )と導電剤としての炭素粉末および結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを90:3:7の重量比で充分混合してペースト状にした後、SUS箔上に厚さ約250 $\mu\text{m}$ で塗布し、乾燥後圧延して、ポンチで直径20mmの円板状に打ち抜いたものである。

【0012】負極は、炭素材と添加剤としてのリチウム含有複合カルコゲナイドである $\text{Li}_x\text{SnTi}_2\text{S}_5$  ( $x=1\sim10$ ) と結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを86:4:10の重量比で充分混合しペースト状にした後、銅箔上に厚さ約200 $\mu\text{m}$ で塗布し、乾燥後圧延して、ポンチで直径20mmの円板状に打ち抜いたものである。

【0013】図1は、電池の縦断面図である。この図において、1はステンレス(SUS316)鋼板を打ち抜き加工した正極端子を兼ねるケース、2はステンレス(SUS316)鋼板を打ち抜き加工した負極端子を兼ねる封口板であり、その内壁には負極3が当接されている。5は有機電解液を含浸したポリプロピレンからなるセパレータ

一、6は正極であり正極端子を兼ねるケース1の開口端部を内方へかしめ、ガasket 4を介して負極端子を兼ねる封口板2の外周を締め付けることにより密閉封口している。

【0014】有機電解液にはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:1で混合した有機溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを1モル/リットルの濃度で溶解させたものを用いた。電池には、上記電解液を約150 $\mu$ l注液した。

【0015】この電池の寸法は直径20mm、高さ2mmである。そして、このように作成した電池を本発明電池(A)とした。

【0016】また、充放電特性は以下の試験方法で評価を行った。初めに50mAの定電流で端子電圧が4.2Vになるまで充電して、同様に50mAの定電流で、端子電圧が3.0Vになるまで放電する充放電サイクル寿命試験を30サイクル行った。その後、電池を放電状態にして1k $\Omega$ の定抵抗放電を行い電池電圧が0Vを示した状態でさらに10日間放置した。その後、再び50mAの定電流で前記と同様の充放電を30サイクル繰り返した。この時に容量回復およびサイクル特性を過放電の前後で比較した。さらに、過放電後の電池を分解し、極板やセパレーター等の観察を行った。

【0017】一方、本発明の実施例と比較する従来例として負極には本発明の実施例で用いた炭素材を用い、リチウム含有複合層状カルコゲナイドは全く添加せずに負極板とした。それ以外は、本発明の電池(A)と全く同様に電池を構成し、従来例の電池(B)とした。

【0018】図2に本発明の実施例および従来例の電池について過放電前後の充放電サイクルの放電容量変化を示した。従来例の電池においては過放電後は容量が70%程しか回復せず、その後のサイクル特性も著しく低下する。それに対して、本発明の実施例の電池においては過放電後の容量が95%程まで回復し、その後のサイクル特性の低下が極めて少ないことがわかる。

【0019】また、過放電後の電池を分解したところ、従来例の電池においては負極の集電体である銅が溶解し、正極板やセパレーターの表面に付着していたが、本発明の電池においては負極に殆ど変化はなく、正極板やセパレーターにも付着物は認められなかった。

【0020】なお上記実施例では、リチウム含有複合層状カルコゲナイドとして $\text{Li}_x\text{SnTi}_2\text{S}_6$  ( $x=1\sim 10$ )を添加したが、 $\text{Li}_x\text{BiTa}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_x$

$\text{BiTaS}_3$  ( $x=1\sim 10$ )を添加した場合、またこれらの混合物を添加した場合においても同様の効果が得られる。リチウム含有複合層状カルコゲナイドは、複合層状カルコゲナイドである $\text{SnTi}_2\text{S}_6$ 、 $\text{BiTa}_2\text{S}_6$ 、 $\text{BiTaS}_3$ にリチウムイオンを吸蔵させたもので、各組成当たり10倍ものリチウムイオンを吸蔵させることができる。リチウムイオンの吸蔵放出が容易であり、過放電時にリチウムイオンを放出させることにより、負極の電位を卑に保つことが可能であり、集電体の溶出を防止できる。

【0021】また、本発明の実施例では正極に $\text{LiCoO}_2$ をもちいたが $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのリチウム複合酸化物、 $\text{LiTiS}_2$ 、 $\text{LiV}_2\text{O}_6$ 、 $\text{LiMoO}_3$ などの種々のものを用いた場合においても同様の効果が得られる。同様に負極の炭素材料には高温熱処理した黒鉛を用いたが、カーボンや炭素繊維などの種々のものを用いた場合においても同様の効果が得られる。

【0022】なお、前記の実施例における電池は、いずれもコイン形電池であるが、円筒形、角形またはペーパ一形電池に本発明を適用しても同様の効果が得られる。

【0023】

【発明の効果】上記した如く、正極と負極と、溶媒と溶質を主成分とする非水電解液を備える二次電池において、負極炭素材にリチウム含有複合層状カルコゲナイドを添加することで、過放電時の負極電位を卑な電位に保つことにより過放電時の電池の性能劣化を抑制できるものである。

【図面の簡単な説明】

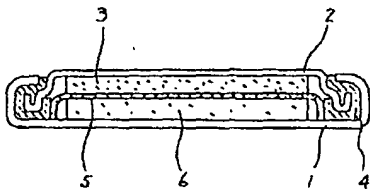
【図1】非水電解液二次電池の一例であるボタン電池の内部構造を示した図である。

【図2】充放電サイクルにともなう放電容量の変化を示した図である。

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 負極
- 4 ガasket
- 5 セパレーター
- 6 正極
- A 本発明の実施例電池
- B 従来例の電池

【図1】



【図2】

